

jp09043856/ph

L3 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2003 JPO on STN

ACCESSION NUMBER: 1997-043856 JAPIO

TITLE: METHOD FOR FORMING PATTERN ON FLUORINATED POLYMER FILM

INVENTOR: SUZUKI KATSUMI; YOKOZUKA TOSHISUKE; AOSAKI KOU

PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI GLASS CO LTD

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 09043856	A	19970214	Heisei	G03F007-40

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1995-190354 19950726

ORIGINAL: JP07190354 Heisei

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1995-190354 19950726

SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1997

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: G03F007-40

SECONDARY: G03F007-075; G03F007-38; H01L021-027; H01L021-306

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply form a pattern on a fluorinated polymer using photolithography by exposing the fluorinated polymer film to ultraviolet ray and etching an exposed part with a fluorinated solvent.

SOLUTION: The fluorinated polymer film obtained by casting a resin composition containing a polymer having a functional group and having a fluorinated alicyclic structure, a coupling agent and the fluorinated solvent is exposed to ultraviolet ray. Next, the exposed part is etched with the fluorinated solvent. The functional group of the fluorinated polymer is not restricted so far as it can chemically bond with an organic group of the coupling agent, which has a functional group such as carboxyl group. And as the fluorinated polymer, a polymer having a cyclic structure in the main chain is most suitable and preferably contains 20mol% polymerization unit having the cyclic structure per total polymerization unit. Thus the direct pattern forming method by exposure is newly obtained.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J.P.)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43856

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/40	5 2 1		G 0 3 F 7/40	5 2 1
7/075	5 0 1		7/075	5 0 1
7/38	5 1 2		7/38	5 1 2
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
21/306			21/306	A
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-190354

(22) 出願日 平成7年(1995)7月26日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 鈴木 克巳

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 横塚 俊亮

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 青崎 耕

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 含フッ素重合体膜にパターンを形成する方法

(57) 【要約】

【課題】 フォトレジスト層を形成することなく、露光により含フッ素重合体膜に直接パターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】 官能基と含フッ素脂肪族環構造とを有する重合体、カップリング剤および含フッ素溶剤を含む樹脂組成物をキャストして得られる含フッ素重合体膜に紫外線を露光し、次いで露光部分を含フッ素溶剤によりエッチングする含フッ素重合体膜にパターンを形成する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】官能基と含フッ素脂肪族環構造とを有する重合体、カップリング剤および含フッ素溶剤を含む樹脂組成物をキャストして得られる含フッ素重合体膜に紫外線を露光し、次いで露光部分を含フッ素溶剤によりエッチングすることを特徴とする含フッ素重合体膜にパターンを形成する方法。

【請求項 2】カップリング剤がアミノアルキル基またはアミノアリアル基を含有するシランカップリング剤である請求項 1 の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含フッ素重合体膜にパターンを形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、電気特性、耐薬品性、防水性、撥水撥油性に優れるため、半導体をはじめとする電子部品の保護膜、インクジェットプリンターのヘッドの撥水膜、フィルターの防水防油コートなどに用いられている。

【0003】この重合体膜にパターンを形成する例には、半導体の保護膜において下層の配線あるいはパッドと電気的なコンタクトをとるためにホールを形成する場合、あるいはインクジェットプリンターのヘッドの撥水膜においてインク吐出口を形成する場合などがある。

【0004】しかし、この重合体は紫外線を含む光に対してきわめて安定であるため、露光によるパターン形成を行う場合には、一旦フォトレジスト層を形成し、フォトレジストを露光現像し、次いでこの重合体をエッチング加工し、最後にフォトレジストを除去するという複雑で長い工程が必要であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、含フッ素重合体膜にパターンを形成する従来方法に見られる前記の欠点を解消し、露光による直接のパターン形成方法を新規に提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、官能基と含フッ素脂肪族環構造とを有する重合体、カップリング剤および含フッ素溶剤を含む樹脂組成物をキャストして得られる含フッ素重合体膜が、紫外線に対して感光性を有し、露光後に含フッ素溶剤によってエッチングできることを新規に見いだした。

【0007】かくして本発明は、上記知見に基づいて完成されたものであり、簡便な方法による含フッ素重合体のパターン形成方法を新規に提供するものである。

【0008】すなわち本発明は、官能基と含フッ素脂肪族環構造とを有する重合体、カップリング剤および含フッ素溶剤を含む樹脂組成物をキャストして得られる含フッ素重合体膜に紫外線を露光し、次いで露光部分を含フ

ッ素溶剤によりエッチングすることを特徴とする含フッ素重合体膜にパターンを形成する方法である。

【0009】本発明における官能基と含フッ素脂肪族環構造とを有する重合体（以下、含フッ素重合体と略す）としては、含フッ素環構造を有するモノマーを重合して得られるものや、少なくとも 2 つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に環構造を有する重合体が好適である。

【0010】含フッ素重合体の官能基としては、後述のカップリング剤の官能基を有する有機基と化学結合するものであれば特に限定されず、カルボキシル基、スルホン基、アミノ基、マレイミド基、水酸基、アルケニル基などを例示できる。

【0011】これらの官能基を含フッ素重合体へ導入する方法は以下の通りである。

【0012】（1）分子内にカルボキシル基やスルホン基またはこれらの前駆体基を有する開始剤または連鎖移動剤の存在下で重合を行い含フッ素重合体を得ることによりカルボキシル基やスルホン基を導入する。

【0013】（2）上記（1）で得たカルボキシル基を有する含フッ素重合体のカルボキシル基とジアミンを反応させてアミノ基を導入する。

【0014】（3）上記（2）で得たアミノ基を有する含フッ素重合体のアミノ基と無水マレイン酸を反応させてマレイミド基を導入する。

【0015】（4）上記（1）で得たカルボキシル基を有する含フッ素重合体のカルボキシル基を還元して水酸基を導入する。

【0016】（5）カルボキシル基、スルホン基、アミノ基、マレイミド基、水酸基、アルケニル基などの官能基を有するモノマーを共重合させ含フッ素重合体を得ることによりこれらの官能基を導入する。

【0017】含フッ素環構造を有するモノマーを重合して得られる主鎖に環構造を有する重合体は、特公昭 63-18964 号公報などにより知られている。すなわち、ペルフルオロ（2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）などの含フッ素環構造を有するモノマーの単体重合体、またはこのモノマーとテトラフルオロエチレンなどのラジカル重合性モノマーとの共重合体である。

【0018】また、少なくとも 2 つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーを環化重合して得られる主鎖に環構造を有する重合体は、特開昭 63-238111 号公報や特開昭 63-238115 号公報などにより知られている。すなわち、ペルフルオロ（アリルビニルエーテル）やペルフルオロ（ブチルビニルエーテル）などのモノマーの環化重合体、またはこれらのモノマーとテトラフルオロエチレンなどのラジカル重合性モノマーとの共重合体である。

【0019】また、ペルフルオロ（2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）などの含フッ素環構造を有する

モノマーとペルフルオロ（アリルビニルエーテル）やペルフルオロ（ブテンルビニルエーテル）などの少なくとも2つの重合性二重結合を有する含フッ素モノマーとの共重合体でもよい。

【0020】含フッ素重合体は、主鎖に環構造を有する重合体が好適であり、環構造を有する重合単位を全重合単位に対して20モル%以上含有するものが透明性、機械的特性などの面から好ましい。

【0021】本発明における含フッ素重合体は、ペルフルオロトリブチルアミン、ペルフルオロオクタンなどの含フッ素溶剤に可溶である。このため、含フッ素重合体、カップリング剤および含フッ素溶剤を含む樹脂組成物からキャストして、本発明における含フッ素重合体膜を容易に作成できる。

【0022】キャスト方法としては、スピンコート法、ディップコート法、ポッティング法、ディスペンス法などを採用できる。キャストして本発明における含フッ素重合体膜を作成する場合キュアリングを行うことが好ましい。これにより溶剤の蒸発を促進できるとともに、カップリング剤と含フッ素重合体の官能基との化学反応を促進できる。

【0023】本発明における樹脂組成物中には、必要に応じて架橋剤、着色剤、増量剤などの添加剤が配合されていてもよい。

【0024】本発明におけるカップリング剤とは、ケイ素原子、チタン原子、ジルコニウム原子またはアルミニウム原子などの金属原子に加水分解性基とそれ以外の有機基が結合している化合物である。加水分解性基以外の有機基は末端炭素原子で金属原子に結合している。この有機基は官能基を有しない有機基であってもよいが、少なくとも1つの有機基は含フッ素重合体の官能基と化学結合し得る官能基を有する有機基である。

【0025】このような官能基を有する有機基としては、アミノアルキル基、アミノアリール基、アルコキシアルキル基、アクリロイルアルキル基、メタクリロイルアルキル基およびエポキシアルキル基などの官能基を有する炭化水素基から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0026】上記加水分解性基としては、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基、アミド基、イソシアネート基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アルコキシ基、アルコキシ置換アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基およびケトオキシ基などから選ばれる少なくとも1種が好ましい。アルコキシ基がより好ましい。

【0027】特に紫外線に対する含フッ素重合体の感光性の観点から、より好ましいカップリング剤はアミノアルキル基またはアミノアリール基含有シランカップリング剤である。芳香族環を有するアミノアルキル基またはアミノアリール基含有シランカップリング剤、例えばアミノフェニルトリメトキシシラン、フェニルアミノプロ

ピルジメトキシシランなどがさらに好ましい。

【0028】含フッ素重合体の官能基およびこれと化学結合しうるカップリング剤のカップリング基の組み合わせには、「カルボキシ基／アミノアルキル基」、「スルホニル基／アミノアルキル基」、「アミノ基／エポキシアルキル基」、「マレイミド基／アミノアルキル基」、「水酸基／アルコキシアルキル基」、「アルケニル基／アクリロイルアルキル基またはメタクリロイルアルキル基」などがある。

【0029】本発明における含フッ素溶剤としては、含フッ素重合体を溶解しうるものであれば特に限定されず、ペルフルオロトリアルキルアミン類、ペルフルオロアルカン類、ペルフルオロアルキルテトラヒドロフラン類、含フッ素アルコール類、含フッ素炭化水素類などを例示できる。

【0030】これらの含フッ素溶剤は、1種あるいは2種以上の混合物として用いられる。また、含フッ素重合体を溶解しうる限りにおいて非フッ素系溶剤を併用してもよい。含フッ素溶剤は、本発明における樹脂組成物の溶剤として用いられるほか、本発明における含フッ素重合体膜の露光部分をエッチングするエッチング液として用いられる。

【0031】官能基と含フッ素脂肪族環構造とを有する重合体、カップリング剤および含フッ素溶剤を含む樹脂組成物の各成分の好ましい配合割合は、重合体100重量部に対してカップリング剤および含フッ素溶剤がそれぞれ0.1～30重量部および300～100000重量部であり、より好ましくはそれぞれ1～10重量部および500～50000重量部である。

【0032】本発明において露光に用いる光線は紫外線が有効である。使用する紫外線の波長は、180～400nmの範囲で選択することが好ましい。長波長すぎるとパターン形成ができにくく、また短波長すぎると重合体膜で著しく吸収されるため好ましくない。これらの波長の紫外線は、低圧水銀灯、高圧水銀灯、エキシマレーザーなどの光源から供給できる。

【0033】本発明の適用用途例としては、半導体保護膜（α線遮蔽膜、バッファークコート、パッシベーション膜、層間絶縁膜など）としての微細加工、配線基板あるいはマルチチップモジュールの層間絶縁膜におけるホール形成、インクジェットプリンターのヘッド撥水膜におけるインク吐出形成などがある。

【0034】本発明において、上記樹脂組成物を基材上にキャスト成膜することにより含フッ素重合体膜を作成できる。この重合体の官能基はカップリング剤と化学結合し、重合体分子間で架橋が形成されるため、この重合体膜は含フッ素溶剤に再溶解しない。しかし紫外線の露光によって、官能基とカップリング剤の化学結合が切れる、あるいはカップリング剤自体が分解を起こすなどの理由により、この重合体膜の露光部分のみが、含フッ素

溶剤に再溶解するものと考えられ、含フッ素溶剤のウェットエッチングによるパターン形成が可能となる。

【0035】

【実施例】

「合成例1」ペルフルオロブテニルビニルエーテルの35g、イオン交換水の150g、分子量調節剤としてメタノールの6gおよび重合開始剤として $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOO})_2$ の90mgを、内容積200mlの耐圧ガラス製オートクレープに入れた。系内を3回窒素で置換した後、40℃で2時間懸濁重合を行った。重合で得られた重合体を空气中で320℃で60分間熱処理し、水洗、乾燥を行った。

【0036】その結果、重合体（以下、重合体Aという）を33g得た。重合体Aの赤外分光分析を行ったところ、 1811 cm^{-1} と 1773 cm^{-1} にカルボン酸基に起因する吸収ピークが確認された。重合体Aの固有粘度 $[\eta]$ は、ペルフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）中30℃で 0.35 dl/g であった。重合体Aのガラス転移点は108℃であり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は465℃であり、光線透過率は95%以上と高かった。

【0037】「合成例2」合成例1で得られた重合体Aの10gをとり、フッ素ガス中で250℃で10時間処理し、水洗、乾燥を行った。得られた重合体（以下、重合体Bという）は、赤外分光分析においてC-F結合に起因する吸収以外のピークは見られず、カルボン酸基がすべてフッ素置換されていることが確認された。

【0038】「実施例1」重合体Aの10g、アミノフェニルトリメトキシシランの0.3g、ペルフルオロトリブチルアミンの80g、2-（ペルフルオロヘキシル）エタノールの10gからなる組成物を調製し、シリ

コンウェハー上にスピンコートで3 μm の重合体膜を形成し、250℃で60分間のキュアを行った。

【0039】得られた重合体膜が、ペルフルオロトリブチルアミンに再溶解しないことを確認した。次にマスクを介して、低圧水銀灯による紫外線の露光を行った後、ペルフルオロトリブチルアミンで現像し、引き続いて純水でリンス処理を行い、乾燥させた。その結果、この試料は 150 J/cm^2 の露光量でパターンニングすることができた。また、重合体膜にはクラックの発生やパターンの変形はなく、また、シリコンウェハーとの密着性も良好であった。

【0040】「比較例1」重合体Aの10g、ペルフルオロトリブチルアミンの80gおよび2-（ペルフルオロヘキシル）エタノールの10gからなるカップリング剤を含まない組成物を調整し、シリコンウェハー上にスピンコートで3 μm の重合体膜を形成し、250℃で60分間のキュアを行った。得られた重合体膜は、露光前においてペルフルオロトリブチルアミンに容易に再溶解したため、本発明のパターン形成方法は適用できなかった。

【0041】「比較例2」重合体として、官能基を有しない重合体Bを用いるほかは実施例1と同様の方法によって、シリコンウェハー上に重合体膜を形成した。得られた重合体膜は、露光前においてペルフルオロトリブチルアミンに容易に再溶解したため、本発明のパターン形成方法は適用できなかった。

【0042】

【発明の効果】本発明によって、フォトレジストを用いることなく、より簡便にフォトリソグラフィによって含フッ素重合体膜にパターンを形成できる。